

⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 3525623 A1

⑯ Int. Cl. 4:
C07C 103/58

C 07 C 103/64
C 07 C 149/42
C 07 C 147/14
C 07 C 147/107
C 07 C 103/68
C 07 C 103/60
C 07 C 103/66
A 01 N 37/18
A 01 N 43/06
A 01 N 43/36
C 07 D 211/16

DE 3525623 A1

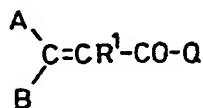
⑯ Aktenz. n.: P 35 25 623.0
⑯ Anmeldetag: 18. 7. 85
⑯ Offenlegungstag: 22. 1. 87

⑯ Anmelder:
Celamerck GmbH & Co KG, 6507 Ingelheim, DE

⑯ Erfinder:
Curtze, Jürgen, Dr., 6222 Geisenheim, DE; Albert,
Guido, Dipl.-Biol. Dr., 6551 Hackenheim, DE;
Drandarevski, Christo, Dr., 6507 Ingelheim, DE;
Pieper, Helmut, Dipl.-Chem. Dr.; Nickl, Josef,
Dipl.-Chem. Dr., 7950 Biberach, DE

⑯ Fungizid wirksame Acrylsäureamide

Die Erfindung betrifft neue Acrylsäureamide der Formel

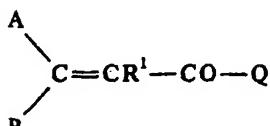


in der A, B, R¹ und Q wie im Text definiert sind, Verfahren zu
deren Herstellung sowie fungizide Mittel gekennzeichnet
durch einen Gehalt an Verbindungen der Formel (I).

DE 3525623 A1

Patentansprüche

1) Acrylsäureamide der Formel:



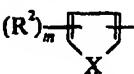
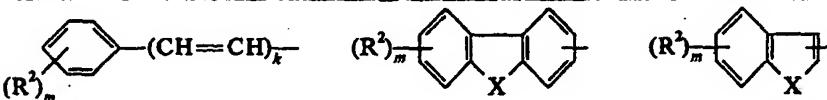
10

in der

R¹ für Wasserstoff, Halogen, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Alkoxyalkyl steht

A für einen bis zu dreifach durch R^2 substituierten Phenylrest steht, wobei im Falle doppelter oder dreifacher Substitution R^2 unabhängig voneinander gewählt werden kann

BUFR



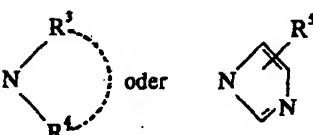
für 0.1.2 steht

α für 0,1,2 steht, wobei R^2 unabhängig voneinander gewählt werden kann.

X für $\text{CH}_2, \text{O}, \text{S}, \text{NH}$ oder N-Alkyl steht

R² für Halogen, Nitro, Hydroxy, Cyano, Carboxy, Alkoxy carbonyl, Carbamoyl, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Alkyl-S(O)_p — mit p = 0,1,2, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino, gegebenenfalls substituiertes Phenyl-S(O)_p mit p = 0,1,2, gegebenenfalls substituiertes C₂—C₇-Cycloalkyl steht

Q filter



steht

R³ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht

R⁴ für substituiertes Alkyl, substituiertes C₃–C₇ Cycloalkyl, substituiertes Alkenyl, substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes C₅–C₁₆-Alkyl

$(CH_2)_{q+1}-R^6$ oder $(CH)-R^8-(CH_2)_q-CO-R^7$ (mit $q = 0,1,2$) steht

50 R⁶ für gegebenenfalls substituiertes Alkoxy,
 für gegebenenfalls substituiertes Alkythio,
 für gegebenenfalls substituiertes Alkylamino,
 für gegebenenfalls substituiertes Dialkylamino,
 für gegebenenfalls substituiertes Morpholino,
 für gegebenenfalls substituiertes C₃–C₇-Cycloalkyl
 55 für gegebenenfalls substituiertes C₆–C₁₀-Alkyl
 für gegebenenfalls substituiertes Phenyl.

60 für gegebenenfalls substituiertes Phenyl,
für gegebenenfalls substituiertes Dialkoxymethyl
für gegebenenfalls substituiertes Dialkylthiomethyl
für gegebenenfalls substituiertes 1,3-Dioxolan-2-yl
Halogen, Hydroxy, Amino, Mercapto steht
 R^7 für Wasserstoff, Hydroxy, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino.

65 R¹ für Wasserstoff, Hydroxy, gegebenenfalls substituiertes Alky₄, Amido, Mercapto, Cyanato, Diaminato, Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Morphilino, gegebenenfalls substituiertes Piperazino, gegebenenfalls substituiertes Imidazol, g gegebenenfalls substituiertes Piperidino steht
 R² für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht,
 R³ und R⁴ gemeinsam für eine C₃–C₅-Alkylenkette, die durch O, NH, N-Alkyl, S(O)_p mit p = 0,1,2 unterbrochen sein kann und in oder mehrfach mit Halogen, Cyano, Nitro, Oxo, Hydroxy oder Mercapto substituiert ist stehen.

R³ für einen an ein beliebiges Kohlenstoffatom des Imidazol gebundenen Rest aus der Gruppe Wasserstoff ff, oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht, sowie gegebenenfalls die Salze der vorstehend definierten Verbindungen mit Säuren, Basen oder Komplexbildern.

2) Fungizides Mittel, enthaltend eine Verbindung nach Anspruch 1

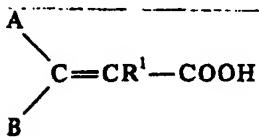
5

3) Verfahren zur Bekämpfung von phyt pathogenen Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine fungizid wirksame Menge einer Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 auf die Pilze oder durch Pilzbefall bedrohte Flächen, Pflanzen oder Saatgütter einwirken läßt.

4) Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I

10

a) durch Umsetzung einer Acrylsäure der Formel



(II)

15

worin A, B und R¹ wie in Anspruch 1 definiert sind oder durch Umsetzung eines gegebenenfalls in situ hergestellten reaktionsfähigen Derivates von (II) mit einer Verbindung der Formel

20

HQ

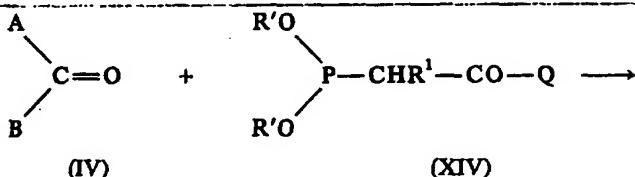
(III)

in der Q wie in Anspruch 1 definiert ist nach an sich bekannten Verfahren oder

25

b) durch Umsetzung einer Acrylsäure der Formel (II) in der A, B und R¹ wie in Anspruch 1 definiert sind mit einem gewünschtenfalls substituierten Carbonyldiimidazol zu Verbindungen der Formel (I), in denen Q für ein gewünschtenfalls substituiertes Imidazolradikal steht,

c) durch Umsetzung eines Ketons der Formel (IV)



(I)

35

(IV)

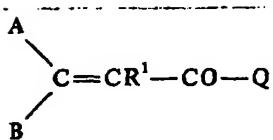
(XIV)

mit einem Phosphonoessigsäurederivat der Formel (XIV), wobei A, B, R¹ und Q wie in Anspruch 1 definiert sind und R' für eine niedere Alkylgruppe steht.

40

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue Acrylsäureamide der Formel:



(I)

45

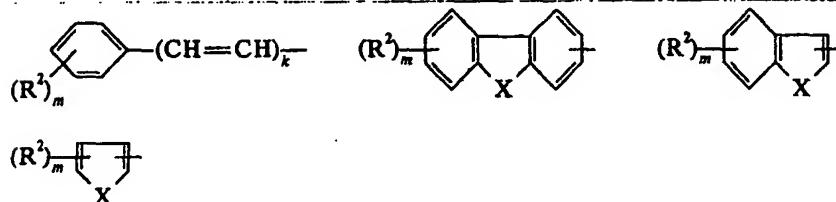
in der

R¹ für Wasserstoff, Halogen, Cyano, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Alkoxyalkyl steht

A für einen bis zu dreifach durch R² substituierten Phenylrest steht, wobei im Falle doppelter oder dreifacher Substitution R² unabhängig voneinander gewählt werden kann

50

B für



60

k für 0,1,2 steht

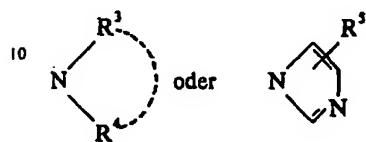
65

m für 0,1,2,3 steht, wobei R² unabhängig voneinander gewählt werden kann.

X für CH_2 , O, S, NH oder N-Alkyl steht

R² für Halogen, Nitro, Hydroxy, Cyano, Carboxy, Alkoxy carbonyl, Carbamoyl, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Alkyl-S(O)_p mit p = 0,1,2, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenoxy, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino, gegebenenfalls substituiertes Phenyl-S(O)_p mit p = 0,1,2, gegebenenfalls substituiertes C_3 – C_7 -Cycl. alkyl steht

Q für



15 steht

R³ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl steht
R⁴ für substituiertes Alkyl, substituiertes C_3 – C_7 -Cycloalkyl, substituiertes Alkenyl, substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Alkinyl, gegebenenfalls substituiertes Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes C_5 – C_{15} -Alkyl,

20

$(\text{CH}_2)_{q+1}$ –R⁶ oder $(\text{CH}_2)_q$ –CO–R' (mit q = 0,1,2) steht

R⁶ für gegebenenfalls substituiertes Alkoxy,
für gegebenenfalls substituiertes Alkylthio,

25 für gegebenenfalls substituiertes Alkylamino,
für gegebenenfalls substituiertes Dialkylamino,
für gegebenenfalls substituiertes Morpholino
für gegebenenfalls substituiertes C_3 – C_7 -Cycloalkyl
für gegebenenfalls substituiertes C_6 – C_{10} -Alkyl

30 für gegebenenfalls substituiertes Phenyl

für gegebenenfalls substituiertes Dialkoxy methyl
für gegebenenfalls substituiertes Dialkylthiomethyl
für gegebenenfalls substituiertes 1,3-Dioxolan-2-yl

Halogen, Hydroxy, Amino, Mercapto steht

35 R⁷ für Wasserstoff, Hydroxy, gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Amino, Monoalkylamino, Dialkylamino, Alkoxy, gegebenenfalls substituiertes Morpholino, gegebenenfalls substituiertes Piperazino, gegebenenfalls substituiertes Imidazo, gegebenenfalls substituiertes Piperidino steht

R⁸ für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht,

40 R³ und R⁴ gemeinsam für eine C_3 – C_5 -Alkylenkette, die durch O, NH, N-Alkyl, S(O)_p mit p = 0,1,2 unterbrochen sein kann und ein oder mehrfach mit Halogen, Cyano, Nitro Oxo, Hydroxy oder Mercapto substituiert ist, stehen.

R⁵ für einen an ein beliebiges Kohlenstoffatom des Imidazol gebundenen Rest aus der Gruppe Wasserstoff, oder gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht,

sowie gegebenenfalls die Salze der vorstehend definierten Verbindungen mit Säuren, Basen oder Komplexbilden.

45 Im Rahmen der vorstehenden Definitionen können die Reste und Gruppen jeweils gleich oder verschieden sein.

Mit Alkyl sind C_1 – C_6 -Alkyradikale die geradkettig oder verzweigt sein können gemeint, bevorzugt sind C_1 – C_4 -Alkyle wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek-Butyl, tert-Butyl oder Isobutyl.

Die vorstehende Definition gilt auch wenn das Alkyradikal substituiert und/oder Bestandteil einer Alkoxyalyl-, Alkoxy carbonyl-, Carbomoyl-, Alkoxy-, Alkylthio-, Alkylsulfinyl-, Alkylsulfonyl-, Monoalkylamino-, Dialkoxy methyl-, Dialkylthiomethyl-, Dialkylaminogruppe ist oder das Alkyradikal als Substituent an ein aromatisches, heterocyclisches oder carbocyclisches System gebunden ist.

Unter substituiertem Alkyl sind Alkyradikale zu verstehen, die ein oder mehrfach mit Hydroxy, Alkoxy, Mercapto, Halogen, Alkylthio, Nitro, Cyano oder Amino substituiert sind. Bevorzugt sind Halogen, Hydroxy, Cyan; hervorzuheben ist die Trifluormethyl und die Trichlormethylgruppe.

55 Im Falle der Carbamoylgruppe ist die Carbamoylgruppe sowie die N,N-Dimethylcarbamoylgruppe bevorzugt.

Halogene sind Fluor, Chlor, Brom und Jod, vorzugsweise Fluor, Chlor und Brom und in zweiter Linie Jod.

Die Substituenten in den für A und B angegebenen Resten sind insbesondere Halogen, Nitro, Amino, gegebenenfalls ein- oder mehrfach halogen substituierte C_1 – C_4 -Alkyl- und -Alkoxygruppen, $\text{NH}(\text{C}_1$ – C_4 -Alkyl) und $\text{N}(\text{C}_1$ – C_4 -Alkyl)₂, auch Phenoxy, Phenylthio, C_1 – C_4 -Alkylthio.

Der Rest A ist bevorzugt di- oder tri-substituiert, wobei zwei Substituenten, z. B. Methyl, Methoxy, Ethyl, Ethoxy, Fluor, Chlor, Brom, CHF_2O , CF_3 , CF_2Cl , CF_3O , CH_3S , CH_3SO_2 , NH_2 , NHCH_3 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, sich bevorzugt in 3,4-Stellung befinden.

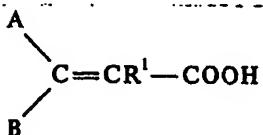
60 65 Sind A und B in der Formel I verschieden, so können die Verbindungen der Formel I als cis-/trans-Isomere vorliegen. Die Formel I umfaßt in diesem Fall sowohl die einzelnen Isomeren als auch Gemische der cis- und der trans-Verbindung.

Des weiteren können die Reste A bzw. B in ihrer freien Drehbarkeit um die Achse der Einfachbindung aufgrund

sterischer oder sonstiger Sekundärwechselwirkungen beeinträchtigt sein; derartige Effekte können Atropisomerie hervorufen. Die Erfahrung umfaßt somit auch die atropisomeren Strukturen von (I).
Der Substituent Q umfaßt offenkettige Amidstrukturen s wie die in der Definition angegebenen heterocyclischen Strukturen.

Im Falle Q = Imidazol sind Verbindungen bevorzugt bei denen R¹ von Wasserstoff verschieden ist. 5
Man erhält die neuen Verbindungen nach an sich bekannten Verfahren durch:

a) Umsetzung einer Acrylsäure der Formel



10 (II)

worin A, B und R¹ wie zuvor definiert sind oder durch Umsetzung eines gegebenenfalls *in situ* hergestellten reaktionsfähigen Derivates von (II) mit einer Verbindung der Formel 15



(III)

in der Q wie zuvor definiert ist.

Das Verfahren stellt somit die Acylierung einer Verbindung der Formel III mit einer Carbonsäure der Formel II dar, wobei die Umsetzung vorteilhaft in Gegenwart eines die Säure II aktivierenden oder eines wasserentziehenden Mittels oder aber mit reaktiven Derivaten der Carbonsäure II oder des Edukts III gearbeitet wird.

Als gegebenenfalls im Reaktionsgemisch hergestellte reaktive Derivate einer Carbonsäure der Formel II kommen beispielsweise ihre Alkyl-, Aryl-, Aralkylester oder -thioester wie der Methyl-, Ethyl-, Phenyl- oder Benzylester, ihre Imidazolide, ihre Säurehalogenide wie das Säurechlorid oder -bromid, ihre Anhydride, ihre gemischten Anhydride mit aliphatischen oder aromatischen Carbon-, Sulfen-, Sulfin-, Sulfonsäuren oder mit Kohlensäureestern, z. B. mit der Essigsäure, der Propionsäure, der p-Toluolsulfonsäure oder der O-Ethylkohlen- 25
säure, oder ihre N-Hydroxymidester in Betracht. Als gegebenenfalls im Reaktionsgemisch hergestellte reaktive Derivate eines Amins der Formel III eignen sich z. B. ihre "Phosphorazoderivate". 30

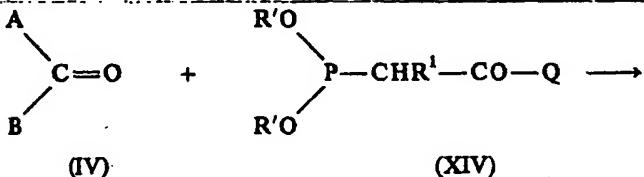
Als säureaktivierende und/oder wasserentziehende Mittel kommen beispielsweise ein Chlorameisensäureester wie Chlorameisensäureäthylester, Phosphorpentoxid, N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid, N,N'-Carbonyldiimidazol oder N,N'-Thionyldiimidazol in Betracht.

Die Umsetzung wird zweckmäßigerweise in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Tetrahydrofuran, Dioxan, Benzol, Toluol, Acetonitril oder Dimethylformamid, gegebenenfalls in Gegenwart einer anorganischen Base wie Natriumcarbonat oder einer tertiären organischen Base wie Triethylamin oder Pyridin, welche gleichzeitig als Lösungsmittel dienen kann, und gegebenenfalls in Gegenwart eines säureaktivierenden Mittels bei Temperaturen zwischen -25°C und 150°C, vorzugsweise jedoch bei Temperaturen zwischen -10°C und der Siedetemperatur des Reaktionsgemisches, durchgeführt. Hierbei braucht ein gegebenenfalls im Reaktionsgemisch entstandenes reaktionsfähiges Derivat einer Verbindung der allgemeinen Formeln II oder III nicht isoliert zu werden, ferner kann die Umsetzung auch in einem Überschuß der eingesetzten Verbindung der allgemeinen Formel III als Lösungsmittel durchgeführt werden.

Erfahrungsgemäß erhaltene cis-/trans-Isomerengemische können gewünschtenfalls anschließend nach üblichen Methoden in die entsprechenden cis- und trans-Isomeren aufgetrennt werden. Das gleiche gilt für eventuelle Atropisomere.

b) Im Falle der Substituentenbedeutung Q = Imidazolyl ist es zweckmäßig die freie Carbonsäure II mit einem gewünschtenfalls entsprechend substituierten Carbonyldiimidazol als reaktive Form des Edukts III zum gewünschten Acrylsäureimidazolid der Formel I direkt umzusetzen.

c) Verbindungen der Formel (I) sind auch darstellbar durch Umsetzung eines Ketons der Formel (IV) mit einem Phosphonoessigsäurederivat der Formel (XIV) in der R¹ vorzugsweise für einen niederen Alkylrest steht, nach dem verfahren von



(XIV)

55

60

Wittig und Horner

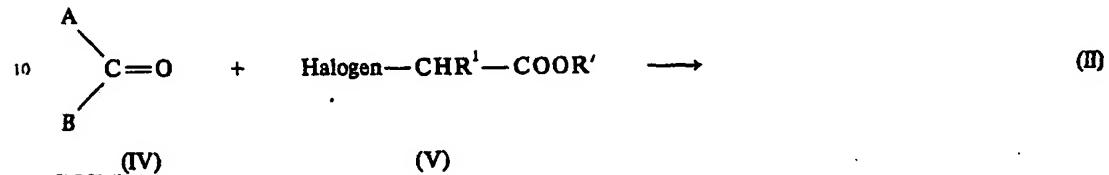
Die Isomerentrennung erfolgt vorzugsweise durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol, Ethanol, Isopropanol, Methanol/Wasser oder Ethanol/Petrolether.

Verbindungen der Formel I mit basischen Gruppen können gewünschtenfalls in Säureadditionssalz übergeführt werden, vorzugsweise in Salze von Mineralsäuren wie Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure.

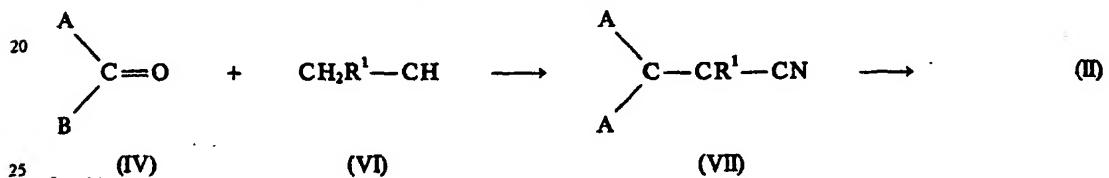
Die Acrylsäurederivate der Formel II sind bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

Ausgangsstoffe der Formel II in denen die Reste A und B der Definition von Anspruch 1 entsprechen können ausgehend vom Keton der Formel IV nach zahlreichen an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

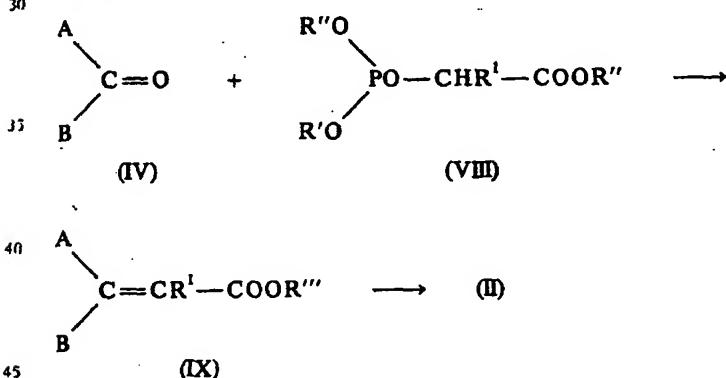
Durch Umsetzung von IV mit α -Halogencarbonsäureester V und anschließender Verseifung nach Ref. matsky:



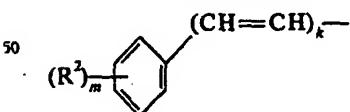
15 Durch Umsetzung von IV mit CH-acidien Komponenten nach Knoevenagel, hier erläutert anhand der Umsetzung von IV mit einem Nitril VI und anschließender Verseifung des Acrylnitrils VII zur Carbonsäure II.



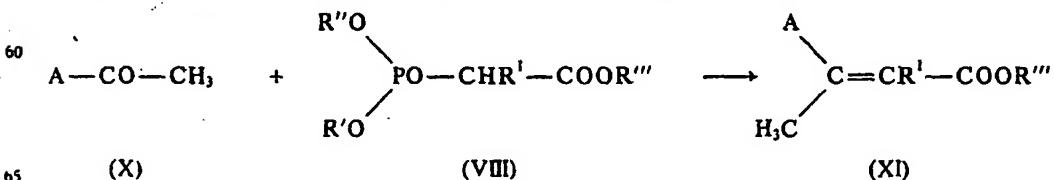
30 Acrylsäuren der Formel II können auch nach Wittig-Horner ausgehend von Keton IV durch Umsetzung mit einer Phosphonessäureverbindung der Formel VIII und anschließender Verseifung des Esters IX hergestellt werden.



Verbindungen der Formel II, in denen B für den Rest



55 steht und k von null verschieden ist können ebenfalls nach Horner Wittig ausgehend von dem Acetophenon X über den Methacrylsäureester XI durch Kondensation mit der Carbonylkomponente XII zu XIII und anschließende Verseifung zu II in einer mehrstufigen Reaktionsfolge hergestellt werden:



2,4,5-Trimethyl-N-phenyl-3-furancarboxamid (Methfuroxam)
 8-/1,1-Biphenyl/-4-yl-oxy)--(1,1-dimethylethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol (Bitertanol)
 2-(2-Furyl)benzimidazol (Fuberidazol)
 5-Butyl-2-ethylamino-6-methylpyrimidin-4-ol (Ethirimol)
 2-Methyl-3-furanilid (Fenfuram)
 Bis-(8-guanidino-octyl)amin (Guazatin)
 N-Cyclohexyl-N-methoxy-2,5-dimethylfuran-3-carbonsäureamid (Furmecyclox)
 2-Chlor-4'-fluor-(pyrimidin-5-yl)benzhydrylalkohol (Nuarimol)
 Méthyl-1-(butylcarbamoyl)benzimidazolcarbamat (Benomyl)
 0,0-Diethylphthalimidophosphonathioat (Dithalin)
 7-Brom-5-chlorchinolin-8-yl-acrylat (Halacrimat)
 1-/2-(2,4-Dichlorphenyl)4-propyl-1,3-dioxolan-2-yl-methyl/1H-1,2,4-triazol (Propiconazol)
 Diemethyl-4,4'-(o-phenylen)bis(3-thioallophanat) (Thiophanat-methyl)
 1,4-Bis(2,2,2-trichlor-1-formamidoethyl)piperzin (Triforine)
 2,6-Dimethyl-4-tridecylmorpholin (Tridemorph)
 4-/3-/4-(1,1-Dimethyl-ethyl)phenyl/-2-methyl/-propyl-2,6(cis)-dimethylmorpholin (Fenpropemorph)
 1-/2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-ethyl-1,3-dioxolan-2-ylmethyl/1H-1,2,4-trizol (Etaconazol)
 1-/1-(2,4-Chlorphenyl)-4,4-dimethyl-3-hydroxy-2-pentyl/1,2,4-triazol (Diclobutrazol)
 2,4-Dichlor-6-(2-chloranilino-1,3,5-triazin (Anilazin)
 2-Iodo-N-phenylbenzamid (Benodanil)
 2-sec-butyl-4,6-dinitrophenyl-3-methylcrotonate (Binapacryl)
 5-Butyl-2-(ethylamino)-6-methyl-4-pyrimidinyl dimethyl-sulfonat (Buprimat)
 2,4-Dinitro-6-octylphenylcrotonat (Dinocap)
 5,6-Dihydro-2-methyl-1,4-oxathiin-3-carbanilid (Carboxin)
 N-Propyl-N-/(2,4,6-trichlorphenoxy)-2-ethyl/-imidazol-1-carbonamid (Prochloraz)

Für die Anwendung im Pflanzenschutz werden die neuen Verbindungen in üblicher Weise mit Hilfs- und/oder Trägerstoffen zu gebräuchlichen Formen von Schädlingsbekämpfungsmitteln verarbeitet, z. B. zu Lösungen, Emulsions- bzw. Lösungskonzentraten, Suspensionspulvern, Stäuben. Soweit Kombinationen mit anderen Wirkstoffen zur Anwendung gelangen sollen, kann dies in Form gemeinsamer Formulierungen oder z. B. in Form von Tankmischungen geschehen.

Die Konzentrate werden vor der Anwendung gegebenenfalls mit Wasser verdünnt, so daß Spritzbrühen mit einem Wirkstoffgehalt zwischen etwa 0,001 und 1 Gewichtsprozent erhalten werden. Bei der Anwendung als Low-volume- oder Ultra-Low-volume-Formulierung kann der Wirkstoffgehalt auch erheblich höher sein (bis ca. 20 bzw. bis ca. 90 Gewichtsprozent).

Beispiele für erfindungsgemäße Formulierungen:

1. Suspensionspulver
 20 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel I
 40 20 Gew.-Teile Kaolin
 5 Gew.-Teile Natriumsulfat
 2 Gew.-Teile Schlammkreide
 9 Gew.-Teile Calciumligninsulfonat
 1 Gew.-Teil Diisobutylnaphthalinnatriumsulfonat
 43 43 Gew.-Teile Kieselkreide
 Die Bestandteile werden vermahlen. Das Mittel wird für die Anwendung in so viel Wasser suspendiert, daß die Wirkstoffkonzentration etwa 0,001 bis 0,5 Gewichsprozent beträgt.
 2 Emulsionskonzentrat
 15 Gew.-Teile einer Verbindung der Formel I
 50 10 Gew.-Teile Dodecylbenzolsulfonsäuretriethylaminsalz
 75 Gew.-Teile Dimethylformamid
 Die nachstehenden Beispiele sollen die erfindungsgemäßen Herstellungsverfahren näher erläutern.

Beispiel 1 (Verfahren a)

55 3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-phenyl-acrylsäureN-(but-1-in-3-yl)-N-methylamid
 Zu einer Lösung von 3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-phenyl-acrylsäure (5,7 g) und Triethylamin (3,5 ml) in THF (THF = Tetrahydofuran) (40 ml) wird unter Rühren und Kühlen bei etwa 5°C Innentemperatur Chlorkohlen-säureethylester (2,1 ml in 5 ml THF) getropft. Nach 15 min. wird 1-Methylamino-1-methylprop-2-in (1,8 g in 5 ml THF) zugegeben, 15 min. bei Raumtemperatur nachgerührt und dann 1 h zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird mit Toluol/Wasser ausgeschüttelt und die eingeengte organische Phase mit Toluol/Aceton an Kieselgel gereinigt. Man erhält die Titelverbindung (3,5 g) als zähes Öl mit einem $R_f = 0,65$ (Kieselgel mit Toluol/Aceton = 7:3). Das Verhältnis der E/Z-Isomere wird $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch mit etwa 1:1 bestimmt.

65 Beispiel 2 (Verfahren a)

3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-phenylacrylsäure-4-chloranilid.

Ausgehend von 3-(3,4-Dimethoxyphenyl)-3-phenylacrylsäure (7,1 g) und 4-Chloranilin (3,2 g) erhält man anal g Beispiel 1 die Titelverbindung (7,2 g) als langsam kristallisierendes Öl mit einem $R_f = 0,70$ (Kieselgel mit Toluol/Aceton = 7:3) und E/Z-Isomerenverhältnis = 1:1.

Beispiel 3 (Verfahren b)

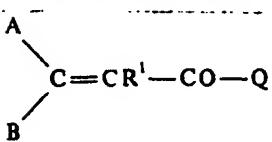
3-(3,4-Chlorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-2-methyl-acrylsäureimidazolid

Zu einer Lösung von 3-(4-Chlorphenyl)-3-(3,4-dimethoxyphenyl)-2methylacrylsäure (8,3 g) in THF (40 ml) wird N,N'-Carbonyldiimidazol (4,85 in kleinen Portionen eingetragen. Nach Beendigung der CO_2 -Entwicklung wird 15 min. zum Sieden erhitzt und dann im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird mit Toluol/Wasser ausgeschüttelt.

Aus der organischen Phase isoliert man die Titelverbindung (8,5 g) als zähes Öl mit einem $R_f = 0,46$ (Kieselgel mit Toluol/Aceton = 7:3) und einem E/Z-Isomerenverhältnis von etwa 1:1 ('H-NMR).

Analog zu den in den Beispielen 1 bis 3 beschriebenen Verfahrensvarianten a) b) und c) können die in nachstehender Tabelle angegebenen Verbindungen dargestellt werden, wobei Verfahren b) entweder zur Synthese der Imidazolide (z. B. Verb. No. 28, 29 oder 30) angewendet werden kann, oder aber die zunächst nach Verfahren b) erhältlichen Imidazolide in einer Folgereaktion mit dem gewünschten Amin der Formel (III) zu Produkten der Formel (I) weiter umgesetzt werden.

Tabelle I betrifft Verbindungen der Formel



Diese Verbindungen fallen meist als Öl an. Zur Charakterisierung der Substanzen wird meistens der R_f -Wert angegeben, der in einem der folgenden Systemen bestimmt wird:

- 1) Kieselgel mit Toluol/Aceton = 7/3
- 2) Kieselgel mit Toluol/Aceton = 8/2
- 3) Kieselgel mit Toluol/Aceton = 6/4
- 4) Kieselgel mit Essigester/Isopropanol = 8/2
- 5) Kieselgel mit Toluol/Aceton = 9/1
- 6) Kieselgel mit Isopropylether
- 7) Kieselgel mit Essigester/Isopropanol = 1/1
- 8) Kieselgel mit Essigester

Tabelle 1

Verb. Nr.	A	B	R	Q	physikalische Daten								
					5	10	15	20	25	30	35	40	45
1	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	H	CH ₃ -N-CH ₂ CH ₂ -N(CH ₃) ₂	01								
2	3-Br-, 4-CH ₃ S-C ₆ H ₃	2,4-Cl ₂ -C ₆ H ₄	H	CH ₃ -N-CH ₂ CH ₂ -N(CH ₃) ₂									
3	3-Br-, 4-NO ₂ -C ₆ H ₃	3-CH ₃ O-C ₆ H ₄	H	CH ₃ -N-CH ₂ CH ₂ -N(CH ₃) ₂									
4	3-Br-, 4(CH ₃) ₂ N-C ₆ H ₃	4-CH ₃ OCH ₃ -C ₆ H ₄	H	CH ₃ -N-CH ₂ CH ₂ -N(CH ₃) ₂									
5	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4(4-Cl-C ₆ H ₄ O)-C ₆ H ₄	C ₆ H ₇	CH ₃ -N-CH ₂ CH ₂ -N(CH ₃) ₂									
6	3,4-(C ₂ H ₅) ₂ -C ₆ H ₃	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	H	CH ₃ -N-CH ₂ CH ₂ -N(CH ₃) ₂									
7	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	H	CH ₃ -N-CH ₂ CH ₂ -C ₆ H ₅									
8	3,5-Cl ₂ , 4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	3,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₄	H	CH ₃ -N-CH ₂ CH ₂ -C ₆ H ₅									
9	3-Cl ₂ , 4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	4-CO ₂ CH ₃ -C ₆ H ₄	H	CH ₃ -N-CH ₂ CH ₂ -C ₆ H ₅									
10	3-C ₂ H ₅ O, 4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	2-F-C ₆ H ₄	H	CH ₃ -N-CH ₂ CH ₂ -C ₆ H ₅									
11	3-Br-, 4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	3-CH ₃ -C ₆ H ₄	H	CH ₃ -N-CH ₂ CH ₂ -C ₆ H ₅									
12	3-NH ₂ , 4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	3-Cl-C ₆ H ₄	H	CH ₃ -N-CH ₂ CH ₂ -C ₆ H ₅									
13	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	H	CH ₃ -N-CH ₂ CH ₂ -N(CH ₃) ₂									
14	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	3,4-Cl-C ₆ H ₄	H	CH ₃ -N-CH ₂ CH ₂ -N(CH ₃) ₂									
15	3-Cl ₂ , 4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	4-I-C ₆ H ₄	H	CH ₃ -N-CH ₂ CH ₂ -N(CH ₃) ₂									
16	3-C ₂ H ₅ , 4-CH ₃ OCH ₃	4-C ₂ H ₅ S-C ₆ H ₄	H	CH ₃ -N-CH ₂ CH ₂ -N(CH ₃) ₂									
17	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	H	CH ₃ -N-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -N(CH ₃) ₂									
18	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	3-Dibenzofuryl	H	CH ₃ -N-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -N(CH ₃) ₂									
19	2,5-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-CH ₃ SO-C ₆ H ₄	H	CH ₃ -N-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -N(CH ₃) ₂									
20	3,5-Cl ₂ -C ₆ H ₃	4-C ₃ H ₇ O-C ₆ H ₃	H	CH ₃ -N-CH ₂ CH ₂ CH ₂ -N(CH ₃) ₂									
21	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	H	CH ₃ -N-(4-Cl-C ₆ H ₄)									
22	3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	3-Cl-C ₆ H ₄	H	CH ₃ -N-(4-Cl-C ₆ H ₄)									
23	3-C ₂ H ₅ , 4-CH ₃ O-C ₆ H ₃	4-C ₂ H ₅ SO ₂ -C ₆ H ₄	H	CH ₃ -N-(4-Cl-C ₆ H ₄)									
24	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	H	CH ₃ -N-(3-Cl-C ₆ H ₄)									

Fortsetzung

Verb. Nr.	A	B	R	Q	physikalische Daten
25	3,4-(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₃ 4-NO ₂ —C ₆ H ₄	3,4-(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₃ 3,5-Cl ₂ , 4-OH—C ₆ H ₂	H H H	NH—(3-Cl—C ₆ H ₄) NH—(3-Cl—C ₆ H ₄) NH—(2-Cl—C ₆ H ₄)	RF = 0,81' F = 120–123°C
26	3,4-(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₃	C ₆ H ₃	H	NH—(3-Cl—C ₆ H ₄)	
27	3-CH ₃ —4-CH ₃ O—C ₆ H ₃	C ₆ H ₃	H		
28	4-Cl—C ₆ H ₄	4-Cl—C ₆ H ₄	CH ₃		
29	4-Cl—C ₆ H ₄	2-Cl—C ₆ H ₄	C ₂ H ₅		
30	4-Cl—C ₆ H ₄	2-Cl—C ₆ H ₄			
31	3,4-(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₃	C ₆ H ₃	H	CH ₃ NCH ₂ CH ₂ —O—CH ₃	
32	3,5-Cl ₂ , 4-NH ₂ —C ₆ H ₂	4-C ₆ H ₃ —C ₆ H ₄	H	CH ₃ NCH ₂ CH ₂ —O—CH ₃	RF = 0,29'
33	3,4,5-(CH ₃ O)—C ₆ H ₂	4-C ₂ H ₅ —C ₆ H ₄	H	CH ₃ NCH ₂ CH ₂ —O—CH ₃	
34	4-(CH ₃) ₂ N—C ₆ H ₄	4-(CH ₃) ₂ CH—C ₆ H ₄	H	CH ₃ NCH ₂ CH ₂ —O—CH ₃	
35	3-CH ₃ —4-CH ₃ O—C ₆ H ₃	C ₆ H ₃	H		
36	3-NH ₂ , 4-CH ₃ O—C ₆ H ₃	4-Cyclohexyl-C ₆ H ₄	H		
37	3-Cl, 4-CH ₃ O—C ₆ H ₃	4-C ₆ H ₃ —S—C ₆ H ₄	H		
38	3-CH ₃ O, 4-CH ₃ —C ₆ H ₃	2-Benzofuryl	H		
39	3-CH ₃ —4-CH ₃ O—C ₆ H ₃	C ₆ H ₃	H		

Verb. Nr.	A	B	R	Q	physikalische Daten						
					5	10	15	20	25	30	35
40	3-C ₂ H ₅ O, 4-CH ₃ O—C ₆ H ₃	4-CH ₃ SO ₂ —C ₆ H ₄	H	N cyclohexylmethylamine							
41	3,4-(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₃	2-Fluorenyl	H	N cyclohexylmethylamine							
42	3-Br, 4-NH ₂ —C ₆ H ₃	3-CH ₃ O—C ₆ H ₄	H	N cyclohexylmethylamine							
43	3,5-Br ₂ , 4-NH ₂ —C ₆ H ₃	4(CH ₃) ₂ CHOC ₆ H ₄	H	N cyclohexylmethylamine							
45	3-CN, 4-CH ₃ —C ₆ H ₃	3-F—C ₆ H ₄	H	N cyclohexylmethylamine							
46	3-CH ₃ , 4-C ₂ H ₅ O—C ₆ H ₃	3-Cl, 4-F—C ₆ H ₄	H	N cyclohexylmethylamine							
47	3,4-(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	H	NH—CH ₂ CH ₂ —O—CH ₃	RF = 0,3 ¹⁾						
48	3-Br, 4-C ₂ H ₅ —O—C ₆ H ₃	4(CH ₃) ₂ N—C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	NH—CH ₂ CH ₂ —O—CH ₃	RF = 0,33 ¹⁾						
49	3-CH ₃ —4-CH ₃ O—C ₆ H ₃	4-C ₂ H ₅ , —C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	NH—CH ₂ CH ₂ —O—CH ₃	RF = 0,39 ¹⁾						
50	3-CH ₃ , 4-CH ₃ CO ₂ —C ₆ H ₃	3,4-(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₄	C ₆ H ₅	NH—(CH ₂) ₂ —OH	RF = 0,39 ¹⁾						
51	3-CH ₃ , 4-CF ₃ HO—C ₆ H ₃	4(CH ₃) ₂ —C ₆ H ₄	H	NH—(CH ₂) ₂ —OH							
52	3-Br, 4-CH ₃ O—C ₆ H ₃	4-CF ₃ O—C ₆ H ₄	CH ₃	NH—(CH ₂) ₂ —OH							
53	3-C ₂ H ₅ O, 4-CH ₃ O—C ₆ H ₃	3-NO ₂ —C ₆ H ₄	H	NH—(CH ₂) ₂ —OH							
54	3,4-(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	H	N cyclohexylmethylamine	RF = 0,1 ¹⁾						
55	3-Br, 4-CH ₃ O—C ₆ H ₃	2-Furyl	H	N cyclohexylmethylamine	RF = 0,1 ¹⁾						
56			H	N cyclohexylmethylamine	RF = 0,1 ¹⁾						

Fortsetzung

Fortsetzung

Verb. Nr.	A	B	R	Q	physikalische Daten	
57	3-Cl, 4-NH ₂ —C ₆ H ₃	3-Br—C ₆ H ₄	H	N N N N		
58	3-CH ₃ , 4-CH ₃ O—C ₆ H ₃	4-C ₆ H ₅ —O—C ₆ H ₄	H	N N N N		
59	3-CH ₃ —4-CH ₃ O—C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	H		Fp: 95–110°C	
60	3,4-(CH ₂) ₂ —C ₆ H ₃	2-Thienyl	H			
61	3,5-Cl ₂ —C ₆ H ₃	4-CH ₃ O—C ₆ H ₄	H			
62	3-CH ₃ —4-CH ₃ O—C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	H	NHCH ₂ COOC ₂ H ₅	R _f = 0,58 ¹⁾	
63	3-Cl, 4-CH ₃ O—C ₆ H ₃	3,4-Cl ₂ —C ₆ H ₃	H	NHCH ₂ COOC ₂ H ₅		
64	3-Br, 4-(CH ₃) ₂ N—C ₆ H ₃	3-CH ₃ —C ₆ H ₄	H	NHCH ₂ COOC ₂ H ₅		
65	3,5-(CH ₃) ₂ , 4-CH ₃ O—C ₆ H ₃	4-NO ₂ —C ₆ H ₄	H	NHCH ₂ COOC ₂ H ₅		
66	3-CH ₃ —4-CH ₃ O—C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	H	NH—C ₁₂ H ₂₅	R _f = 0,42 ⁶⁾	
67	3,5-Cl ₂ , 4-NH ₂ —C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	H	NH—C ₁₂ H ₂₅		
68	4-CH ₃ O—C ₆ H ₄	2-Cl—C ₆ H ₄	CH ₃	NH—C ₁₂ H ₂₅		
69	3-CH ₃ —4-CH ₃ O—C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	H	CH ₃ —N—OCH ₃	R _f = 0,31 ⁷⁾	
65	60	55	50	45	40	35
						30
						25
						20
						15
						10
						5
						0

Fortsetzung

Verb. Nr.	A	B	R	Q	physikalische Daten
70	3,5-(CH ₃) ₂ —C ₆ H ₃	3-NO ₂ —C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—OCH ₃	
71	3-NO ₂ , 4-CH ₃ OCH ₃	3-Cl ₃ —C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—OCH ₃	
72	3-CH ₃ —4-CH ₃ O—C ₆ H ₃	C ₆ H ₃	H	N(C ₆ H ₅) ₃ , 4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	Fp: 227°C (Zers.)
73	3-F, 4-CH ₃ O—C ₆ H ₃	4-C ₄ H ₉ —C ₆ H ₄	H	N(C ₆ H ₅) ₃ , 4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	
74	3-CH ₃ O, 4-C ₂ H ₅ OCH ₃	4-C ₄ H ₉ O—C ₆ H ₄	H	N(C ₆ H ₅) ₃ , 4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	
75	3-J, 4-CH ₃ O—C ₆ H ₃	3-CH ₃ S—C ₆ H ₄	H	N(C ₆ H ₅) ₃ , 4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	
76	3,4-(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₃	4-Cl—C ₆ H ₄	H	N(C ₆ H ₅) ₂	
77	3-CH ₃ , 4-NH ₂ —C ₆ H ₃	4-F—C ₆ H ₄	H	N(C ₆ H ₅) ₂	
78	2,4-(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₃	3-Cl—C ₆ H ₄	H	N(C ₆ H ₅) ₂	
79	3-CH ₃ , 4-NO ₂ —C ₆ H ₃	4-Cl ₂ HO—C ₆ H ₄	H	N(C ₆ H ₅) ₂	
80	3-C ₂ H ₅ , 4-CH ₃ O—C ₆ H ₃	2-Naphthyl	H	N(C ₆ H ₅) ₂	
81	3-C ₃ H ₇ (n), 4-CH ₃ O—C ₆ H ₃	2-Benzothienyl	H	N(C ₆ H ₅) ₂	
82	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	4-Br—C ₆ H ₄	H	CH ₃ NCH ₂ — 	
83	3,4-(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₃	4-Cl—C ₆ H ₄	H	NH—C(CH ₃) ₃ —C≡CH	Fp: 157°C
84	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	4-C ₂ H ₅ —O—C ₆ H ₄	H	NH—C(CH ₃) ₃ —C≡CH	
85	3-CH ₃ , 4-CH ₃ O—C ₆ H ₃	3,4-Cl ₂ —C ₆ H ₄	H	NH—C(CH ₃) ₃ —C≡CH	
86	3-Br, 4-CH ₃ O—C ₆ H ₃	3-NO ₂ —C ₆ H ₄	H	NH—C(CH ₃) ₃ —C≡CH	
87	3-Cl, 4-CH ₃ O—C ₆ H ₃	4-NO ₂ —C ₆ H ₄	H	NH—C(CH ₃) ₃ —C≡CH	
88	3,4-(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₃	4-Cl—C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ —C≡CH	
89	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	4-C ₂ H ₅ —C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ —C≡CH	Rf = 0,51 ³⁾
90	3-CH ₃ O, 4-CH ₃ —C ₆ H ₃	4-Cl—C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ —C≡CH	
91	3-Br, 4-CH ₃ O—C ₆ H ₃	4-C ₂ H ₅ —C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ —C≡CH	

Fortsetzung

Verb. Nr.	A	B	R	Q	physikalische Daten
92	3-CH ₃ , 4-C ₂ H ₅ O—C ₆ H ₅	3-CH ₃ —C ₆ H ₅	H	CH ₃ —N—CH ₂ —C≡CH	
93	3,4(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₅	4-Cl—C ₆ H ₄	C ₂ H ₅		RF = 0,50 ¹⁾
94	4-Cl—C ₆ H ₄	2-Cl—C ₆ H ₄	C ₃ H ₇		
95	4-F—C ₆ H ₄	2,4-CH ₂ C ₆ H ₃	CH(CH ₃) ₂		
96	2-F—C ₆ H ₄	4-F—C ₆ H ₄	C(CH ₃) ₃		
97	3,4-Cl ₂ —C ₆ H ₃	Br—C ₆ H ₄	C ₄ H ₉		
98	3,4(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₅	4-Cl—C ₆ H ₄	H	CH ₃ NCH ₂ —  Cl	RF = 0,31 ²⁾
99	3,4(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₅	4-C ₂ H ₅ —C ₆ H ₄	H	CH ₃ NCH ₂ — 	
100	3,4(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₅	4-CH ₃ —C ₆ H ₄	H	CH ₃ NCH ₂ — 	
101	3-Br, 4-CH ₃ O—C ₆ H ₅	4-C ₂ H ₅ O ₂ C—C ₆ H ₄	H	CH ₃ NCH ₂ — 	
102	3-Br, 4(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₅	3-Cl—C ₆ H ₄	H	CH ₃ NCH ₂ — 	
					5
					10
					15
					20
					25
					30
					35
					40
					45
					50
					55
					60
					65

Verb. Nr.	A	B	R	Q	Fortsetzung									
					65	60	55	50	45	40	35	30	25	20
103	3,4-(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₃	4-Cl—C ₆ H ₄	H											
104	3,4-(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₃	4-Cl—C ₆ H ₄	H											
105	4-CH ₃ —C ₆ H ₄	2,4-Cl ₂ —C ₆ H ₂	CH(CH ₃) ₂											
106	4-C ₂ H ₅ O—C ₆ H ₄	4-Cl—C ₆ H ₄	C ₃ H ₇											
107	2,4-(CH ₃) ₂ —C ₆ H ₄	4-C ₆ H ₅ —C ₆ H ₄	C ₂ H ₅											
108	2,4-Cl ₂ —C ₆ H ₄	4-Br—C ₆ H ₄	C ₄ H ₇											
109	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃		H											
110	3,4-(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₃		H											
111	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃		H											
112	3,5-Cl ₂ , 4-NH ₂ —C ₆ H ₃	4-Cl—C ₆ H ₄	H											
113	3-C ₂ H ₅ , 4-CH ₃ O—C ₆ H ₄	3-Br—C ₆ H ₄	H											
114	3,4-(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₃	3-CF ₃ C ₆ H ₄	CH ₃											

Fortsetzung

Verb. Nr.	A	B	R	Q	physikalische Daten
115	3,5-(CH ₃) ₂ , 4-CH ₃ O—C ₆ H ₅	4-C ₃ H ₁₁ O—C ₆ H ₅	H	CH ₃ —N—CHCH ₃ C≡CH	
116	3,4-(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₅	4-Cl—C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ —CH ₂ O	RF = 0,5 ³⁾
117	3-CH ₃ , 4-CH ₃ O—C ₆ H ₅	4-Br—C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ —CH ₂ O	
118	3-Br, 4-CH ₃ O—C ₆ H ₅	3,4-Cl ₂ C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ —CH ₂ O	
119	3-Cl, 4-CH ₃ O—C ₆ H ₅	4-F—C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ —CH ₂ O	
120	3-C ₂ H ₅ , 4-CH ₃ O—C ₆ H ₅	4-C ₃ H ₇ —C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ —CH ₂ O	
121	3-CH ₃ O, 4-CH ₃ —C ₆ H ₅	4-(CH ₃) ₂ N—C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ —CH ₂ O	
122	3,5-Cl, 4-NH ₂ —C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	H	CH ₃ —N—CH ₂ —CH ₂ O	
123	3,4-(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₅	4-Cl—C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ CN	
124	3,4-(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₅	—CH=CH—4-Cl—C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ CN	
125	3,4-(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₅	—CH=CH—C ₆ H ₅	H	CH ₃ —N—CH ₂ CN	
126	3-Br, 4-CH ₃ O—C ₆ H ₅	4-(CH ₃) ₂ C—C ₆ H ₅	H	CH ₃ —N—CH ₂ CN	
65	6	55	50	45	23
				40	20
				35	30
				30	25
				25	20
				20	15
				15	10
				10	5

Verb. Nr.	A	B	R	Q	physikalische Daten					
					6 _s	6 _g	5 _s	5 _g	4 _s	4 _g
127	3-Cl, 4-CH ₃ O—C ₆ H ₃	4-CH ₃ —C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ CN						
128	3,4-(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₃	4-Cl—C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ —CH(OCH ₃) ₂						
129	3-Br, 4-NH ₂ —C ₆ H ₃	4-C ₃ H ₅ O—C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ —CH(OCH ₃) ₂						
130	3,4-(CH ₃ O)—C ₆ H ₃	2-Furyl	H	CH ₃ —N—CH ₂ —CH(OCH ₃) ₂						
131	3-C ₃ H ₇ , 4-CH ₃ O—C ₆ H ₃	2-Thienyl	H	CH ₃ —N—CH ₂ —CH(OCH ₃) ₂						
132	3,5-(CH ₃) ₂ —C ₆ H ₃	4-NO ₂ —C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ —CH(OCH ₃) ₂						
133	3,4-(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₃	4-Cl—C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ —C≡CH						
134	3,4-(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₃	—CH=CH—4-Cl—C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ —C≡CH						

Fortsetzung

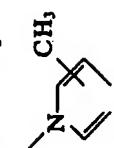
Verb. Nr.	A	B	R	Q	physikalische Daten
135	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	4-C ₆ H ₅ —C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH—C≡CH	
136	3-CH ₃ , 4-CH ₃ O—C ₆ H ₃	4-CF ₃ O—C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH—C≡CH	
137	3,4-(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₃	4-Cl—C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH—C≡CH	
138	3,4-(CH ₃ O), C ₆ H ₃	4-Br—C ₆ H ₄	CH ₃	CH ₃ —N—CH—C≡CH	R _f = 0,51 ¹⁾
139	3-C ₂ H ₅ O, 4-CH ₃ OC ₆ H ₃	4-CH ₃ C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH—C≡CH	
140	4-Cl—C ₆ H ₃	3,5-C ₂ , 4-NH ₂ —C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH—C≡CH	
141	3,4-(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₃	4-Cl—C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ —COOC ₂ H ₅	Öl
142	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	4-C ₆ H ₅ —C ₆ H ₄	H	NH—CH ₂ —COOC ₂ H ₅	
143	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	4-C ₆ H ₅ —O—C ₆ H ₄	H	NH—CH ₂ —COOC ₂ H ₅	
144	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	4-C ₆ H ₉ —C ₆ H ₄	H	NH—CH ₂ —COOC ₂ H ₅	
145	3-Br, 4-CH ₃ OC ₆ H ₃	4-CH ₃ S—C ₆ H ₄	H	NH—CH ₂ —COOC ₂ H ₅	
146	3-Cl, 4-CH ₃ OC ₆ H ₃	C ₆ H ₅	H	NH—CH ₂ —COOC ₂ H ₅	
147	3,4-(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₃	4-Cl—C ₆ H ₄	H	NH—CH ₂ —CO—N O	<i>F_p</i> = 58–65° ²⁾
148	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	4-(4-ClC ₆ H ₄ S)—C ₆ H ₄	H	NH—CH ₂ —CO—N O	
					5 10 15 20 25 30 35 40 50 55 60 65

Verb. Nr.	A	B	R	Q	physikalische Daten						
					6	8	10	15	25	28	35
149	3-CH ₃ O, 4-CH ₃ —C ₆ H ₃	4-Br—C ₆ H ₄	H	NH—CH ₂ —CO—N[CH ₂] ₂ O							
150	3-Br, 4-CH ₃ O—C ₆ H ₃	4-CH ₃ —C ₆ H ₄	H	NH—CH ₂ —CO—N[CH ₂] ₂ O							
151	3-Cl, 4-C ₂ H ₅ —OC ₆ H ₃	3-CH ₃ —C ₆ H ₄	H	NH—CH ₂ —CO—N[CH ₂] ₂ O							
152	3,4-(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₃	4-Cl—C ₆ H ₄	H	NH—CH ₂ —COOH							
153	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	4-CH ₃ O—C ₆ H ₄	H	NH—CH ₂ —COOH							
154	3-CH ₃ , 4-CH ₃ OC ₆ H ₃	C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	NH—CH ₂ —COOH							
155	3-Cl, 4-CH ₃ OC ₆ H ₃	4-Cl—C ₆ H ₄	CH ₃	NH—CH ₂ —COOH							
156	3-Cl, 4-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₃	4-CH ₃ OCH ₂ —C ₆ H ₄	n-C ₃ H ₇	NH—CH ₂ —COOH							
157	3,4-(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₃	4-Cl—C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ —CH ₂ —CN	Rf = 0,25 ²⁾						
158	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	4-CH ₃ O—C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ —CH ₂ —CN							
159	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃		H	CH ₃ —N—CH ₂ —CH ₂ —CN							
160	3,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	4-CO ₂ CH ₃ —C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ —CH ₂ —CN							
161	3,4-(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₃	3,4-Cl ₂ —C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ —CH ₂ —CN							
162	3,4-(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₃	—CH=CH—C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ —CH ₂ —CN							
163	3-Br, 4-(CH ₃) ₂ N—C ₆ H ₃	4-C ₂ H ₅ —C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ —CH ₂ —CN							
164	3,4-(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₃	4-Cl—C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ —CO—N[CH ₂] ₂ O							
165	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	4-C ₂ H ₅ —C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ —CO—N[CH ₂] ₂ O							

Fortsetzung

Verb. Nr.	A	B	R	Q	physikalische Daten
166	3,4(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₃	4(CH ₃) ₃ C—C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ —CO—N(—O—C ₂ H ₅) ₂ —O	
167	3,4(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₃	4-C ₆ H ₅ SO ₂ C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ —CO—N(—O—C ₂ H ₅) ₂ —O	
168	3,4(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₃	4-Cl—C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ —CO—N(CH ₃)C ₂ H ₅	
169	3-CH ₃ , 4-CH ₃ O—C ₆ H ₃	4-Br—C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ —CO—N(CH ₃)C ₂ H ₅	
170	3-Br, 4-CH ₃ O—C ₆ H ₃	4(CH ₃) ₃ CH—C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ —CO—N(CH ₃)C ₂ H ₅	
171	3-Cl, 4-CH ₃ OOC ₆ H ₃	4(H) ₂ C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ —CO—N(CH ₃)C ₂ H ₅	
172	4-Br—C ₆ H ₄	3,5-Cl ₂ , 4-NH ₂ —C ₆ H ₂	H	CH ₃ —N—CH ₂ —CO—N(CH ₃)C ₂ H ₅	
173	3,4(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₃	4-Cl—C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ —C(=O)N—CH(CH ₃) ₂	
174	3,4(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	3,4-Cl ₂ —C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ —C(=O)CH ₃	
175	3,4(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	C ₆ H ₅	H	CH ₃ —N—CH ₂ —C(=O)N—CH(CH ₃) ₂	
176	3,4(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₃	3,4-OCH ₃ O—C ₆ H ₄	H	CH ₃ —N—CH ₂ —C(=O)N—CH(CH ₃) ₂	
177	3,4(CH ₃ O) ₂ —C ₆ H ₃	4-Cl—C ₆ H ₄	H	NH—CH ₂ —CO—NH—CH(CH ₃) ₂	
178	3,4(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	4(CH ₃) ₂ NSO ₂ —C ₆ H ₄	H	NH—CH ₂ —CO—NH—CH(CH ₃) ₂	
179	3,4(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	3-CH ₃ —C ₆ H ₄	H	NH—CH ₂ —CO—NH—CH(CH ₃) ₂	
180	3-CH ₃ , 4-CH ₃ OOC ₆ H ₃	4-F—C ₆ H ₄	H	NH—CH ₂ —CO—NH—CH(CH ₃) ₂	

Fortsetzung

Verb. Nr.	A	B	R	Q	physikalische Daten							
					5	8	15	25	35	39	45	55
181	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	H	NH-CH ₂ -CO-NHCH ₃								
182	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	4-CN-C ₆ H ₄	H	NH-CH ₂ -CO-NHCH ₃								
183	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	4-CH ₂ =CHCH ₂ O-C ₆ H ₄	H	NH-CH ₂ -CO-HCH ₃ H ₇								
184	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	4-CO(NCH ₃) ₂ -C ₆ H ₄	H	NH-CH ₂ -CO-HCH ₃ H ₇								
185	3,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	H	NH-CH ₂ -CO-N(=O)C ₆ H ₅								
186	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	4-C ₆ H ₅ O-C ₆ H ₄	H	NH-CH ₂ -CO-N(=O)C ₆ H ₅								
187	3-Br, 4-CH ₃ OC ₆ H ₃	4-(CH ₃) ₂ CH-C ₆ H ₄	H	NH-CH ₂ -CO-N(=O)C ₆ H ₅								
188	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	H	NH-CH ₂ -CO-N(C ₂ H ₅) ₂								
189	3-CH ₃ , 4-CH ₃ OC ₆ H ₃	3,4-Cl ₂ -C ₆ H ₃	H	NH-CH ₂ -CO-N(C ₂ H ₅) ₂								
190	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	3,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	H	NH-CH ₂ -CO-N(C ₂ H ₅) ₂								
191	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	3,4-(CH ₃) ₂ -C ₆ H ₃	H	CH ₃ NCH ₂ CONCH ₃								
192	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	4-CF ₃ -C ₆ H ₄	H	CH ₃ NCH ₂ CONHCH ₃								
193	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	H	NH-CH ₂ -CO-NHCH ₃								
194	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	4-(4-C ₂ H ₅ C ₆ H ₄)C ₆ H ₄	H	NH-CH ₂ -CO-NHCH ₃								
195	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	H									
196	3,4-(CH ₃ O) ₂ C ₆ H ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	H	N(CH ₃)CH ₂ CH ₂ OH								
197	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	H	NHCH ₂ -COCH ₃								
198	3,4-(CH ₃ O) ₂ -C ₆ H ₃	4-Cl-C ₆ H ₄	H	N(CH ₃)CH ₂ -CO-CH ₃								